Ueber

Naphtyl-Methyl-Halogenpyrazole

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Bramkamp

aus Haspe

Rostock
Carl Hinstorffs Buchdruckerei
1901

Ref.: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines teuren Vaters

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

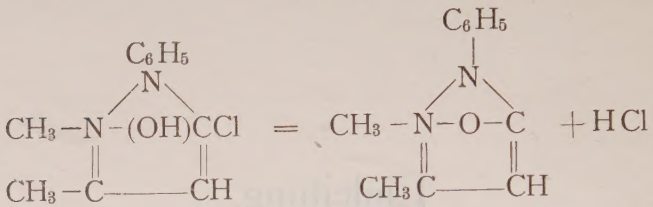
https://archive.org/details/IA41549210_0068

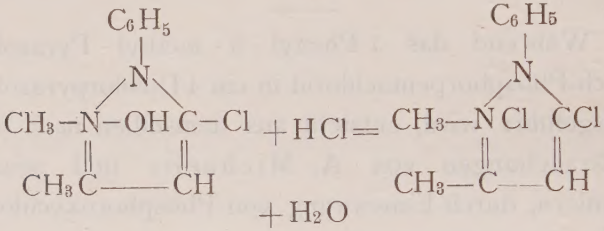
Einleitung.

Während das 1 Phenyl - 3 - methyl - Pyrazolon durch Phosphorpentachlorid in ein 4 Dichlorpyrazolon übergeführt wird, entsteht aus demselben nach den Untersuchungen von A. Michaelis und seinen Schülern, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid ein 5-Monochlorpyrazol.

In diesen Chlorpyrozolen ist das Halogen äusserst fest gebunden und sowohl gegen Kalilauge, als auch gegen Silbersalze beständig. Lagert man jedoch an dieselben Halogenalkyl an, welches an das Stickstoffatom in 2 Stellung tritt, indem dieses fünfwertig wird, so ändert sich damit der ganze chemische Charakter in der Art, dass die beiden in meta-Stellung zu einander befindlichen Halogenatome sehr locker gebunden erscheinen und äusserst reaktionsfähig geworden sind. Dieses Verhalten ist von A. Michaelis und seinen Schülern in letzter Zeit dazu benutzt worden, um die verschiedenartigsten zweiwertigen Elemente und Atomgruppen in den Pyrazolkern einzuführen. Die aus diesen Halogenalkylaten (Pyrazoloniumchloriden etc.) durch feuchtes Silberoxyd dargestellten Ammoniumbasen (Pyra-

zoloniumbasen) erleiden leicht eine Umlagerung in Antipyrinderivate nach folgender Gleichung:



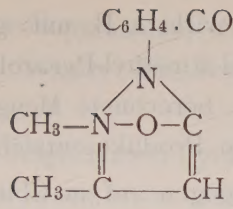


Durch blosses Abdampfen enstehen äquimolekulare Mengen Antipyrin und zurückgebildetes Halogenalkylat.

Diese Reaktionen finden auch bei den Homologen des Phenyl-methyl-Chlorpyrazols statt, so z. B. bei dem Phenyl-dimethyl-Chlorpyrazol und dem Phenyl-methyl-aethyl- oder Phenyl-methyl-benzyl-Chlorpyrazol. Aus den Jodmethylaten dieser Verbindungen werden leicht das Methyl-Antipyrin, Äthyl und Benzyl-Antipyrin erhalten[1]. Ebenso wurde von A. Michaelis und Sudendorf[2] vermittelst des p-Tolyl-methyl-Chlorpyrazols das Tolypyrin und vermittelst der Phenyl-methyl-Chlorpyrazol p-carbonsäure eine Antipyrin p-carbonsäure dargestellt.

[1]) A. Michaelis, U. Voss, M. Greiss. Berichte d. d. chem. Ges. 1901.

[2]) Das. 1901. 2018.



Auch das im Phenylrest bromierte Phenyl-methyl-Chlorpyrazol ist vermittelst des Jodmethylats in ein p-Monobrom-Phenyl-Antipyrin überführbar[1].

Diese Reaktionen, welche zum Antipyrin bezw. den Derivaten desselben führen, unterstützen die schon von Knorr diskutierte Phenolbetaïnformel.

Nach neueren Untersuchungen von A. Michaelis und seinen Schülern reagieren die halogenierten 5 Chlorpyrazole analog mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, indem die zwei einwertigen Halogenatome durch das zweiwertige Schwefelatom ersetzt werden. Auf diese Weise kommt man zu geschwefelten Antipyrinen den „Thiopyrinen". Ebenso haben neuere Versuche gezeigt, dass man auf diese Weise ganze Gruppen in den Pyrazolkern einführen kann z. B. den Anilidorest.

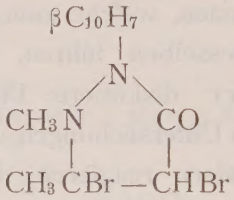
Durch das eben beschriebene Verhalten der Halogenalkylate der 5 Chlorpyrazole ist man in der Lage auf bequeme Weise allein die 5 bezw. 2 Stellung zu substituiren, was vorher nicht möglich war, wie aus einer Zusammenstellung der Pyrazolonderivate z. B. der Naphtylreihe zu ersehen ist. Es wird sowohl bei den Pyrazolonen wie Pyrazolen vorzugsweise die 4 Stellung besetzt.

---

[1]) Das. B. 33. 2601.

Freies Brom wirkt z. B. mit grosser Leichtigkeit auf 1 β Naphtyl-3 methyl-Pyrazolon substituirend ein, indem durch berechnete Mengen sowohl das 4 mono wie dibrom Produkt entsteht.[1]

Lässt man dagegen auf in Chloroform gelöstes 1 β Naphtyl-2. 3 Dimethyl-Pyrazolon Brom einwirken, so bekommt man das entsprechende 3. 4 Dibrompyrazolidon.[2]



Dieser Körper zersetzt sich mit Wasser zu 1 β Naphtyl- 2. 3 dimethyl- 4 Brompyrazolon, also dem 4 Brom β Naphtylantipyrin.[3]

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf β Naphtylantipyrin erhält man das in 4-Stellung nitrierte Produkt und durch salpetrige Säure die entsprechende Nitrosoverbindung.[4] Da die letzteren charakteristisch grün gefärbt sind, so wird diese Reaktion zur Erkennung des Antipyrincharakters eines Pyrazolons gebraucht.

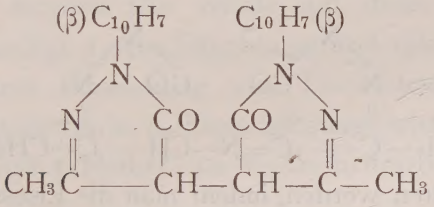
Lässt man dagegen auf 1 β Naphtyl-3Methylpyrazolon[5] in Eisessiglösung die äquivalente Menge Natriumnitrit unter Kühlen einwirken, so erhält man eine Isonitrosoverbindung und zwar das 1 β Naphtyl-

[1]) [2]) [3]) [4]) Max Müller Diss. Jena 1892.
[5]) R. v. Rothenburg B. 27. 784.

3 Methyl- 4 Isonitrosopyrazolon, wobei die Isonitrosogruppe ebenfalls wieder die bevorzugte 4 Stellung einnimmt.

Auch ist es möglich zwei Pyrazolonkerne sowohl direkt als auch vermittelst eines anderen zweiwertigen Restes mit einander zu verbinden.

Lässt man z. B. auf 1 β Naphtyl 3 Methylpyrazolon gelinde Oxydationsmittel einwirken,[1] so werden zwei Pyrazolonkerne zu einem Dipyrazolon folgender Constitution mit einander verbunden.



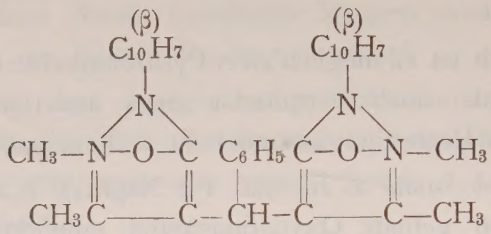
Auch das entsprechende 4Dipyrazolon mit einer Doppelbindung der 4 C atome, das 1 β Naphtylpyrazolblau ist bekannt.[2] Man erhält es, indem man die Eisessiglösung des 1 β Naphtyl- 3 Methyl-4-Isonitrosopyrazolons durch Zusatz von Zinkstaub entfärbt und das Filtrat mit genügend viel Eisenchlorid versetzt.

Durch Vermittelung des Benzylidenrestes können zwei βAntipyrinreste mit einander verbunden werden,[3] indem man die Lösung von β Naphtylantipyrin in Benzaldehyd mit concentrierter Salzsäure versetzt und die heisse schwachsaure Lösung des abgeschiedenen Chlorhydrates der Benzylidenverbindung

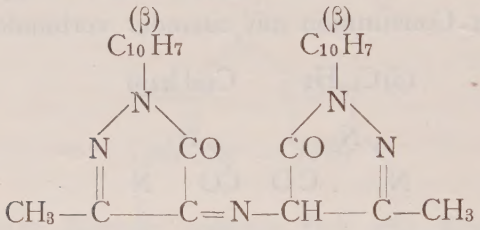
---

[1]) [2]) [3]) Max Müller Diss. Jena 1892.

in verdünnte Natronlauge giesst. Man erhält so das 4-Benzyliden- bis β Naphtyl- 2.3 Dimethylpyrazolon.



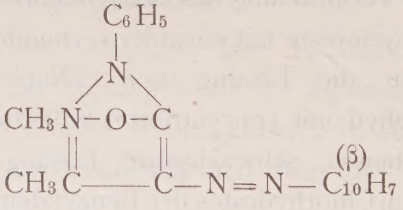
Die 1 β Naphtyl- 3 Methyl- Rubazonsäure



kann erhalten werden, indem man die Eisessiglösung des 1 β Naphtyl- 3 Methyl 4 Isonitrosopyrazolons durch Zusatz von Zinkstaub entfärbt und das Filtrat mit genügend viel Eisenchlorid versetzt.[1]

Auch mit Diazokörpern können 4 Pyrazolon bezw. Pyrazolverbindungen entstehen.[2]

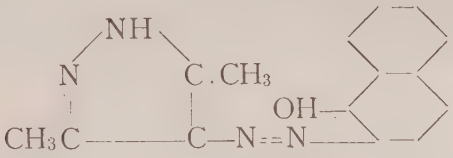
Diazoantipyrinchlorid reagiert mit einer alkalischen β Naphtollösung unter Bildung von 4 β Azo-Naphtyl-antipyrin.



[1]) Max Müller Diss. Jena 1892.

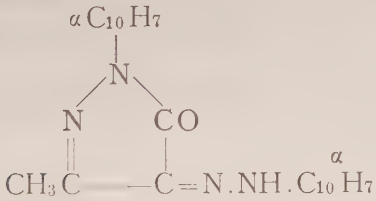
[2]) Th. Genther Diss. Jena 1893.

Auch 3 Methyl-4-Diazochloridpyrazol reagiert mit einer alkalischen Lösung von α Naphtol, indem die Azoverbindung „3 Methyl-4-α Azo Naphtolpyrazol“ entsteht.[1]

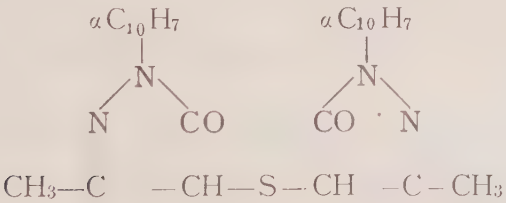


Diese Reaktion ist ebenfalls mit dem 3.5 Dimethyl-4-Diazochloridpyrazol und β Naphtol ausgeführt worden. Es wurde auf diese Weise das 3.5 Dimethyl-4-Azo β Naphtolpyrazol erhalten.

Durch Einwirkung von Thioacetessigester auf α Naphtylhydrazin in Eisessiglösung erhält man das 1 α Naphtyl-3-Methyl-4 α Naphtylhydrazonpyrazolon.[2]



Es ist bei dieser Reaktion ein Zwischenprodukt folgender Constitution anzunehmen,

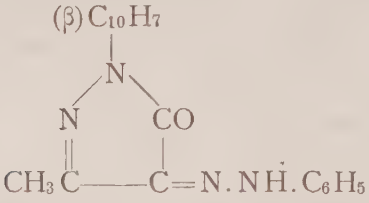


[1]) Paul Simmich Diss. Jena 1896.

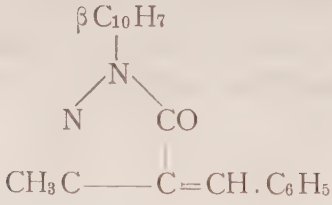
[2]) Journal of the chem. Soc. 59. 342.

welches sich mit zwei weiteren Molekülen α Naphtylhydrazin unter Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung zu obigen schwefelfreiem Körper umsetzt.

Durch Einwirkung von Diazobenzol auf 1 β Naphthyl-3-Methyl-Pyrazolon entsteht in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat das 1 β Naphtyl-3 Methyl-4-Phenylhydrazonpyrazolon.[1]



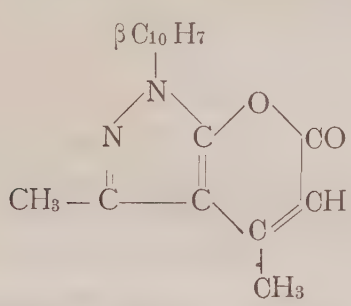
Auch mit Aldehyden entstehen unter Wasseraustritt die entsprechenden in 4 Stellung substituirten Pyrazolone.[2] Erwärmt man z. B. äquivalente Mengen 1 β Naphtyl-3-Methylpyrazolon und Benzaldehyd im Ölbad auf 150°, so entsteht unter Wasseraustritt ein rotgefärbter Körper, das 1 β Naphtyl-3-Methyl-4-Benzylidenpyrazolon.



Auch ist es möglich durch Einwirkung von Acetessigester auf 1 β Naphtyl-3-Methylpyrazolon einen weiteren Ringschluss herzustellen.[3]

[1]) [2]) [3]) Max Müller Diss. Jena 1892.

Durch Erhitzen äquivalenter Mengen erhält man unter Wasser- und Alkoholaustritt einen Körper folgender Constitution,



das 1 β Naphtyl-3-Methyl-4 . 5-β Crotonyloxypyrazol.

Aus den eben beschriebenen Pyrazolonderivaten ist schon ersichtlich, dass es vorzugsweise die 4 Stellung ist, vermittelst welcher dieselben auf die verschiedenste Art und Weise in Reaktion treten können. Bis vor Kurzem war eine bequeme Darstellungsmethode von in 5 Stellung substituirten Pyrazolderivaten nicht bekannt. Erst durch die Arbeiten von A. Michaelis und seinen Schülern wurde die oben erwähnte Methode zur Darstellung von 5 Halogen-Pyrazolen erschlossen und es zeigte sich bald, dass dieselbe einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist.

Auch mir gelang es, ausgehend von dem 1 α und β Naphtyl-3-Methylpyrazolon, wie auch vom 1 β Naphtyl-3.4 Dimethylpyrazolon, die 5 Chlorpyrazole derselben herzustellen, vermittelst deren ich verschiedene Synthesen ausführen konnte, welche im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

Experimenteller Teil.

Das 1 β Naphtyl- 3 Methyl-Pyrazolon.

Dieses für die Darstellung der folgenden Verbindungen nötige Präparat stellte ich nach Angaben von L. Knorr[1] folgendermassen dar. Zu 50 g β-Naphtylhydrazin brachte ich 41,5 g Acetessigester [äquimolekulare Mengen], wobei sich das Gemisch stark erwärmte und flüssig wurde. Zugleich schieden sich reichliche Mengen Wasser in Form von Tropfen aus. Nach Abkühlen und einigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt fest und krystallinisch. Es war nach folgender Gleichung β Naphtylhydrazon-acetessigester entstanden.

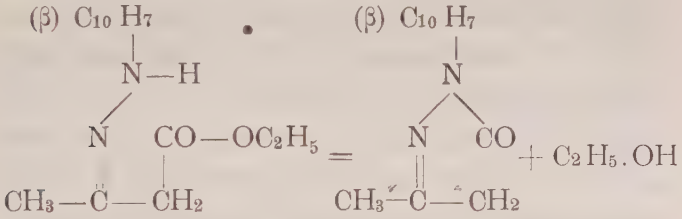
$$\beta\,C_{10}H_7 . NH . NH_2 + O : \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CO\,OC_2H_5 =$$

$$\beta\,C_{10}H_7 . NH . N = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2 - CO\,OC_2H_5 + H_2O$$

Diesen Körper erhitzte ich, ohne vorher vom ausgeschiedenen Wasser zu trennen, im Ölbad lang-

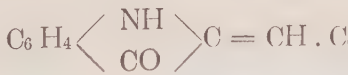
[1]) B. 17. 550.

sam auf 140° C. Bei 101° wurde derselbe flüssig, und zugleich begannen reichliche Mengen Äthylalkohol und Wasser überzudestillieren, bis das Produkt bei 130° C wieder fest wurde und zerrieben ein hellgelbes Pulver lieferte. Eine Probe krystallierte ich aus Alkohol um und erhielt so weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 190° C. Es war aus dem β Naphtylhydrazonacetessigester unter Abspaltung von Äthylalkohol, 1 β Naphtyl- 3 Methyl-Pyrazolon entstanden, nach der Gleichung:



Lässt man Indoxylsäure auf Benzaldehyd in der Wärme einwirken, so reagiert dieselbe nach der tautomeren Formel

leicht mit dem Aldehyd, indem schon bei 60° Kohlensäure entweicht und unter gleichzeitigem Wasseraustritt ein rotgefärbter Körper entsteht, der folgende Konstitution hat.



Mit Ketonen und Ketonsäuren reagiert Indoxylsäure gleichfalls in ähnlicher Weise, indem unter

Kohlensäure- und Wasserabspaltung gefärbte Körper entstehen.

Nach Bayer[1] werden die Verbindungen des zweiwertigen Radicals „Indogen“

$$C_6H_4\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\!\!>\!C=$$

mit anderen zweiwertigen Resten „Indogenide“ genannt. Indigo selbst ist in diesem Sinne als Diindogen zu bezeichnen.

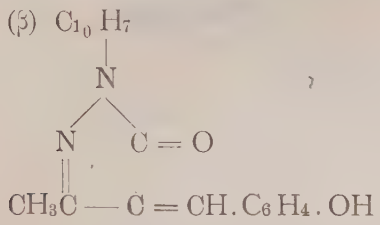
Es scheint die Thatsache, dass alle diese Verbindungen gefärbt sind, dadurch bedingt zu sein, dass ein Kohlenstoffatom des stickstoffhaltigen Indogenrings mit einem Aldehyd- bezw. Ketonrest doppelt gebunden ist, da derartig gefärbte Verbindungen auch häufig durch Condensation anderer stickstoffhaltiger ringförmiger Verbindungen entstehn, sofern die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome eintreten kann.

Lässt man z. B. auf Pyrazolone, deren beide Wasserstoffatome in 4 Stellung unbesetzt sind, Aldehyde einwirken, so tritt das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen des Pyrazolkerns als Wasser aus, indem rotgefärbte Verbindungen entstehen. Diese Reaktion geht so leicht von statten, dass es nicht nötig ist, Condensationsmittel wie Chlorzink oder Schwefelsäure anzuwenden.

Im Nachfolgenden beschreibe ich einige derartige Verbindungen der Naphtylmethylpyrazolone.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 16, 2197.

Das 1 βNaphtyl-3-Methyl-4-o-Oxybenzyliden-Pyrazolon



konnte ich leicht durch Condensation von Salicylaldehyd mit 1 β Naphtyl-3 Methyl-Pyrazolon erhalten.

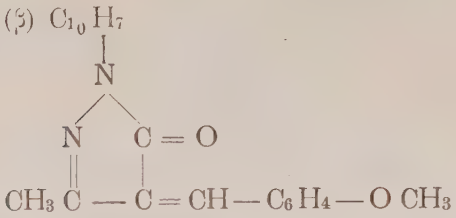
Zur Darstellung löste ich das Pyrazolon in Eisessig auf und gab etwas mehr als die berechnete Menge Salicylaldehyd hinzu. Es färbte sich das Gemisch bald dunkelrot, und nach mehrstündigem Kochen war vollkommene Umsetzung eingetreten. Alsdann dampfte ich auf dem Wasserbad den Eisessig ab und erhielt als Rückstand warzenförmig gruppierte gelbrote Nadeln. Dieselben krystallisierte ich nochmals aus heissem Alkohol und erhielt so die reine Verbindung in schön rotgelb gefärbten Krystallen, die bei 166° C schmolzen. Dieselbe ist leicht lösslich in Alkohol und Eisessig, in Wasser und Alkalien unlöslich.

Analyse:

Eine nach der Methode von Dumas angefertigte Stickstoffbestimmung ergab von 0,0888 g Substanz 7,0 ccm Stickstoff bei 25° C und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_{21} H_{16} N_2 O_2$: N = 8,53 %
Gefunden 8,76 %.

Das 1 β Naphtyl-3-Methyl-4-p-Methoxybenzyliden-Pyrazolon.



Ebenso kondensierte ich 1 β Naphtyl-3-Methyl-Pyrazolon mit Anisaldehyd gleichfalls in Eisessiglösung. Nach Verdunsten des Eisessigs konnte ich die reine Verbindung aus Alkohol in kleinen rubinroten Nädelchen erhalten, welche bei 158° C schmolzen und gleiches Verhalten zeigten, wie die vorher beschriebene Verbindung.

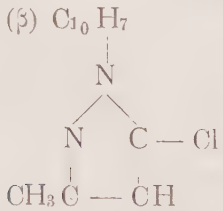
Analyse:

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte von 0,1208 g Substanz 8,8 ccm. Stickstoff bei 762 mm Druck und 21° C.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$: N = 8,18 %.

Gefunden 8,32 %.

Das β Naphtyl-3 Methyl- 5 Chlor-Pyrazol.



Diese Verbindung erhielt ich in guter Ausbeute, wenn ich auf 1 β Naphtyl-3 Methyl-Pyrazolon Phosphoroxychlorid einwirken liess.

Zur Darstellung erhitzte ich 20 g 1 β Naphtyl, 3 Methyl 5 Pyrazolon mit 25 g [ungefähr die doppelte berechnete Menge] frisch destilliertem Phosphoroxychlorid acht Stunden im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° C. Ich erhielt so eine ölige dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören, goss ich das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser und erwärmte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Nachdem ich nun mit Alkali die überstehende Flüssigkeit neutral gemacht hatte, liess ich einige Stunden in der Kälte stehen. Es wurde das zuvor dünnflüssige Öl ziemlich fest, so dass ich, ohne Verluste befürchten zu müssen, die überstehende Flüssigkeit abgiessen und den Rückstand mehrere Male mit reinem Wasser nachwaschen konnte. Hierauf brachte ich denselben auf einen Thonteller und trocknete im Exsikkator über Schwefelsäure. Nach 12 Stunden war derselbe fest und pulverisierbar geworden. Aus diesem noch unreinen 1 β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Chlor-Pyrazol erhielt ich das reine Produkt durch Destillation im luftverdünnten Raum. Bei 12 mm Quecksilberdruck und 205° C ging ein farbloses Öl über, welches nach einigem Stehen, schneller durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab zu einer weissen Masse krystallinisch erstarrte. Ebenso konnte ich durch Übertreiben mit Wasserdampf das Chlorpyrazol rein erhalten, aber da dasselbe sehr schwer übergeht, ist dieser Weg der Reinigung nicht zu empfehlen.

Die auf diese Weise erhaltene Base ist vollkommen analysenrein. Sie besitzt einen eigentüm-

lichen aromatischen Geruch und löst sich in starken Säuren auf, wird jedoch durch Wasser wieder ausgefällt. Auch ist sie leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Eisessig und Benzol, in Wasser unlöslich.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert scheidet sie sich in weissen Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 49° C zeigen.

Analyse:

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohr ausgeführt, unter Vorlegen einer reduzierten Kupferspirale.

I. 0,2234 g Substanz gaben 0,0928 g H_2O und 0,5591 g CO_2.

II. 0,1867 g Substanz gaben 0,0820 g H_2O und 0,4725 g CO_2.

für „$C_{14}H_{11}N_2Cl$“ berechnet 4,53% H und 69,27% C.

Gefunden I. 4,61% H und 68,97% C.

II. 4,88 „ „ „ 69,02 „ „

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas 0,1745 g Substanz ergaben bei 10° C unter 771 mm Druck

16,6 ccm N = 11,56%

Berechnet N = 11,54 „

Die Chlorbestimmung nach Carius.

0,1547 g Substanz gaben 0,0930 g Ag Cl.

Berechnet 14,63% Cl Gefunden 14,87%.

Das Platindoppelsalz.

$[C_{14}H_{11}N_2Cl.HCl]_2 . PtCl_4 . 2H_2O$.

Löst man das 1 β Naphtyl 3 Methyl-5 Chlorpyrazol in 20% Salzsäure und versetzt mit einer Lösung

von Platinchlorid, so scheidet sich eine gelbe Krystallmasse ab. Dieselbe kann man aus einer Mischung von Äthylalkohol und starker Salzsäure umkrystallisieren. Auf diese Weise erhält man rotbraune Krystalle, welche bei 190° C unter Zersetzung schmelzen.

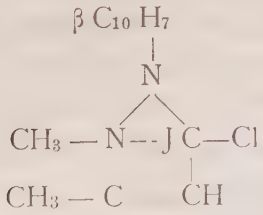
Analyse:

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° bestimmte ich den Wassergehalt und durch Glühen des entwässerten Salzes den Platingehalt.

0,2064 g Substanz hatte 0,0084 g H_2O und 0,0428 g Pt.

Berechnet 3,88% H_2O und 20,99% Pt.
Gefunden 4,06 „ „ und 20,73 „ „

Das Jodmethylat des 1 β Naphtyl 3 Methyl-5 Chlor-Pyrazol.



Lässt man auf Pyrazole Jodmethyl einwirken, so lagert sich dasselbe an das Stickstoffatom des Pyrazolkerns in 2 Stellung an, indem dieses fünfwertig wird.

Zur Darstellung erhitzte ich 1 β Naphtyl-3-Methyl-5 Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl im

Einschmelzrohr fünf Stunden auf 110—120° C. Nach dem Erkalten war das Gemisch, welches vor dem Erhitzen flüssig war, zu langen Nadeln krystallinisch erstarrt. Den Rohrinhalt brachte ich in ein Becherglas und löste unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Wasser.

Es blieb etwas von einem dunkel gefärbten Öl ungelöst, welches ich durch Filtrieren entfernte. Nachdem ich die Lösung nun noch einige Zeit mit Tierkohle gekocht hatte, filtrierte ich ab und liess in der Kälte stehen. Es schied sich das Jodmethylat in weissen Nadeln aus. Dieselben zeigten über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet den Schmelzpunkt 212° C unter Zersetzung.

Das Jodmethylat ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther, in kaltem Wasser schwer löslich.

Zur Jodbestimmung löste ich in heissem Wasser und versetzte mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat. Alles Jod des angelagerten Jodmethyls wird als Jodsilber ausgefällt, während das Chlor in Fünf Stellung nicht in Reaktion tritt.

0,1464 g Substanz gaben 0,0895 g Ag J.

Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 Cl J$

$J = 33{,}03\,\%$

Gefunden $J = 32{,}74$ „.

Ein dem Jodmethylat entsprechendes Pikrat erhielt ich, indem ich zu einer heissen wässrigen Lösung des Jodmethylats eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Pikrinsäure hinzufügte. Es schied sich

sofort und noch reichlicher beim Erkalten ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Denselben krystallisierte ich noch mehrere Mal aus viel heissem Wasser um und erhielt so wohl ausgebildete kleine Krystalle, welche bei 168° C schmolzen.

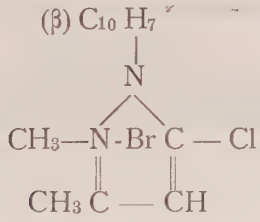
Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,0615 g Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 16° C und 750 mm Druck.

Berechnet für $[C_{15} H_{14} N_2 Cl] . C_6 H_2 (NO_2)_3 O.$
$= 14{,}41\ \%\ N$

Gefunden $= 14{,}95$ „.

Das Brommethylat des 1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.



erhielt ich auf ähnliche Weise wie das Jodmethylat.

1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol schmolz ich mit überschüssigem Brommethyl unter Kühlen in einer Eismischung im Rohr ein, und erhitzte sechs Stunden auf 120° C. Alsdann war das zuvor flüssige Gemisch zu langen Nadeln erstarrt. Beim Öffnen des Rohres verflüchtigte sich das überschüssige Brommethyl leicht. Vom unveränderten Chlorpyrazol trennte ich das Brommethylat, indem ich das letztere in Wasser auflöste und die Lösung auf dem Wasserbad eindampfte.

Im Gegensatz zum Jodmethylat ist das Brommethylat schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Aus alkoholischer Lösung fällt es durch Äther vollkommen wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 221° C unter Zersetzung.

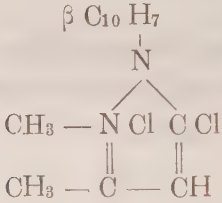
Analyse:

0,1011 g Substanz gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0,0556 g Ag Br.

Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2$ Br: Cl 23,70% Br

Gefunden = 23,34%.

Das Chlormethylat des 1 β Naphtyl 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol.



Behandelt man das Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol mit überschüssigem Chlorsilber, so wird das Jod des angelagerten Jodmethyl durch Chlor ersetzt und man erhält das entsprechende Chlormethylat.

Zur Darstellung löste ich das Jodmethylat in heissem Wasser und versetzte mit einem grossen Überschuss von frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Chlorsilber. Es trat die Reaktion sofort ein, indem sich gelbes Jodsilber abschied. Nach einem halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbad war vollkommene Umsetzung eingetreten, so dass ich in einer abfiltrierten Lösung auf Zusatz von Chlorwasser und einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff kein Jod mehr nachweisen konnte.

Nachdem ich vom Jod- und Chlorsilber abfiltriert hatte, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbad ein. Als Rückstand erhielt ich eine schwach gelb gefärbte Krystallmasse, welche ich in wenig absoluten Alkohol auflöste und mit wasserfreiem Äther versetzte. Nach einigem Stehen schied sich das Chlormethylat in weissen Nadeln aus, welche im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 138° C zeigten.

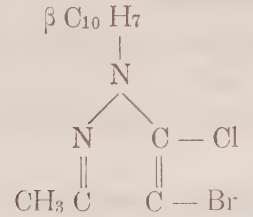
In Alkohol und Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich, in Äther unlöslich.

Analyse.

0,0866 g Substanz gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0,0422 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15} H_{14} N_2 Cl_2$: Cl = 12,11 %.
Gefunden = 12,01 %.

Das 1 β Naphtyl - 3 Methyl - 4 Brom - 5 Chlorpyrazol.



Zu einer Lösung von 1 β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol in Petroläther fügte ich überschüssiges Brom in Petroläther-Lösung. Es entstand ein gelber harziger Niederschlag. Denselben brachte ich mitsamt der Petrolätherlösung in eine Porzellanschale und verdampfte den Petroläther auf einem erhitzten Wasserbad. Der Niederschlag löste sich beim Erwärmen wieder auf und es schieden sich aus der concentrierten

Lösung braunrot gefärbte Nadeln aus, die jedoch sehr unbeständig waren und an der Luft Brom abgaben. Es war ein Körper entstanden, in dem das Wasserstoffatom des Pyrazolkerns in Vier Stellung durch Brom substituiert war, unter gleichzeitiger Addition von Brom. Zur Beseitigung des addierten Brom erhitzte ich den Rückstand mit überschüssiger wässriger Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbad. Ich erhielt so ein dunkelgefärbtes Öl, welches in einer Kältemischung, nachdem ich es vorher von der Natronlauge getrennt hatte, fest und krystallinisch wurde.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Produkt weiss in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° C.

Analyse.

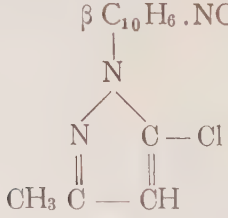
0,3354 g Substanz gaben nach Carius 0,3482 g Chlor- und Bromsilber.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom betrug 0,0461 g.

Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2 Cl Br$: Cl = 11,04 % und 24,87 % Br.

Gefunden Cl = 11,33 % und 24,68 % Br.

1 Nitro β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol



Diese Verbindung stellte ich auf folgende Weise dar.

1 β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Clorpyrazol löste ich in concentrierter Schwefelsäure auf und versetzte mit einem kleinen Überschuss der für die Mononitroverbindung berechnete Menge Salpetersäure. Alsdann erwärmte ich die Lösung noch einige Zeit auf dem Wasserbad und goss nach dem Erkalten in viel kaltes Wasser. Es entstand ein flockiger Niederschlag, den ich abfiltrierte und mehrere Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Ich erhielt so die reine Verbindung in feinen schwach gelb gefärbten Nädelchen, die bei 157° C schmolzen.

Dieselbe hat noch basischen Charakter, indem sie sich in starker Salzsäure auflöst. Ebenso ist sie löslich in Alkohol, Äther und Benzol, in Wasser dagegen unlöslich.

Analyse:

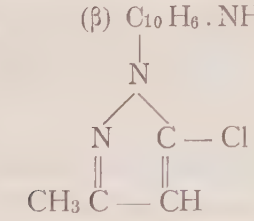
Eine Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat.

0,0871 g Substanz gaben unter 762 mm Druck und 15° C, 11 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2Cl.NO_2$: N = 14,60%.

Gefunden = 14,83 % N.

1 Amido β Naphtyl — 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol



konnte ich leicht aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion erhalten.

Zur Darstellung löste ich 1 Nitro β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol in concentrierter Salzsäure auf und gab allmälich Zinn im Überschuss hinzu. Damit die Reaktion nicht zu heftig wird, ist es ratsam, den Kolben, in dem die Reaktion vorgenommen wird, in ein Gefäss mit kaltem Wasser zu stellen.

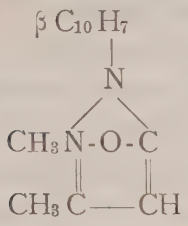
Sodann erhitzte ich noch einige Zeit auf dem Wasserbad und versetzte dann bis zur alkalischen Reaktion mit wässriger Natronlauge. Das so frei gemachte 1 Amido β Naphtyl- 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol nahm ich mit Äther auf und erhielt nach Verdunsten die Base in braungefärbten Nadeln. Dieselben krystallisierte ich noch mehrere Mal aus verdünntem Alkohol um und erhielt so feine weisse wollige Nadeln, die bei 152° C schmolzen und sich an der Luft schnell schwach violett färbten. Die Base ist löslich in Säuren, Alkohol und Äther, unlöslich dagegen in Wasser und Alkalien.

Analyse:

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte von 0,1061 g Substanz bei 16° C und 756 mm Druck 15 ccm N.

Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2 Cl . NH_2$: N = 16,31 %.
Gefunden N = 16,40 %.

Das β-Naphtyl-Antipyrin



erhielt ich leicht aus dem Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol, indem ich auf dieses in absolut alkoholischer Lösung alkoholisches Kali einwirken liess. Ebenso konnte ich in wässriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd die gewünschte Umsetzung bewirken.

Zur Darstellung löste ich das Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol in absolutem Alkohol, versetzte mit einem nicht zu grossem Überschuss von alkoholischem Kali und erwärmte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Es hatte sich alsdann ein reichlicher Niederschlag von Jod- und Chlorkalium ausgeschieden, welchen ich durch Filtrieren entfernte. Um das überschüssige Kali zu entfernen, leitete ich in die Lösung so lange trockne Kohlensäure, bis keine Fällung mehr entstand. Nachdem ich vom Niederschlag abfiltriert hatte, dampfte ich die Lösung zur Trockne. Als Rückstand erhielt ich eine dunkelgefärbte Krystallmasse, welche ich verschiedene Mal mit wasserfreiem Toluol auskochte und diese Lösung verdunsten liess. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt ich das Antipyrin in schwachgelb gefärbten, derben Krystallen, die bei 128° C schmolzen.

Ebenso liess ich auf das in heissem Wasser gelöste Jodmethylat feuchtes Silberoxyd einwirken und erwärmte eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Sodann filtrierte ich vom überschüssigen Silberoxyd und dem gebildeten Jodsilber ab und dampfte die Lösung, die jetzt alkalische Reaktion zeigte, auf dem Wasserbad ein. Den Rückstand zog ich mit heissem Toluol aus und erhielt nach Verdunsten dieser Lösung gelbgefärbte derbe Krystalle. Dieselben löste ich in heissem Wasser auf, kochte mit Tierkohle und filtrierte ab. Nach einigem Stehen schied sich das Antipyrin in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche ebenfalls den Schmelzpunkt 128 ° C zeigten.

Diese letztere Darstellungsweise liefert jedoch nicht so gute Ausbeute, wie die mit alkoholischem Kali, so dass die erstere vorzuziehen ist.

Das β Naphtyl-Antipyrin ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Wasser und Toluol. In ihm hat der Pyrazolonkern dieselbe Constitution wie beim Antipyrin, so dass die Naphtylverbindung auch gleiches Verhalten gegen Eisenchlorid und salpetrige Säure zeigt. In wässriger Lösung entsteht mit Eisenchlorid eine tiefrote, mit salpetriger Säure eine grüne Färbung.

Analyse:

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab folgendes Resultat:

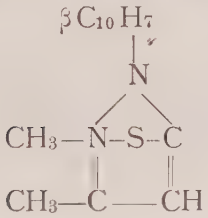
0,1584 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 17° C und 752 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$: N = 11,76 %.

Gefunden = 11,59 %.

Das eben beschriebene Antipyrinderivat ist schon früher von L. Knorr[1] auf andere Weise dargestellt worden, indem er auf das 1 β Naphtyl-3 Methyl-Pyrazolon Jodmethyl und Methylalkohol einwirken liess. Knorr giebt den Schmelzpunkt 129° C an, der mit dem von mir gefundenen sehr nahe übereinstimmt. Da auch das übrige Verhalten des vermittelst des Chlorpyrazols erhaltenen Antipyrins mit der Knorr'schen Verbindung übereinstimmt, so ist ein Zweifel an der Identität ausgeschlossen.

Das β Naphtyl-Thiopyrin.



Ich versuchte nun nach der von A. Michaelis und H. Bindewald neu aufgefundenen Methode zur Darstellung von geschwefelten Antipyrinen das Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol in β Naphtyl-Thiopyrin überzuführen.

Zur Darstellung löste ich das erwähnte Jodmethylat in absolutem Alkohol und fügte eine absolut alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat im Überschuss hinzu. Es trat sofort Reaktion ein, indem sich das Gemisch vorübergehend schwach

[1]) Ber. 17, 551.

gelblich grün färbte und Jod- bezw. Chlorkalium ausgeschieden wurde. Nachdem ich nun noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt hatte, liess ich erkalten und filtrierte dann vom Ausgeschiedenen ab.

In diese Lösung leitete ich solange trockne Kohlensäure ein, bis alles Kaljumsulfhydrat zerstört war und keine Fällung mehr entstand. Alsdann filtrierte ich wiederum ab und dampfte die Lösung auf dem Wasserbad ein. Es blieb eine dunkel gefärbte Krystallmasse zurück, welche ich mehrere Male mit heissem Chloroform auszog und diesen verdunsten liess. Auf diese Weise hatte ich das Thiopyrin von seinen anorganischen Beimengungen getrennt und konnte dasselbe rein erhalten, indem ich den Rückstand mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. In wenig Alkohol gelöst und mit der ungefähr zehnfachen Menge Wasser versetzt, schied sich die reine Verbindung in kleinen weissen diamantglänzenden Kryställchen aus, die bei 135° C schmolzen. Das β Naphtyl-Thiopyrin ist löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol, in Wasser schwer löslich.

Analyse:

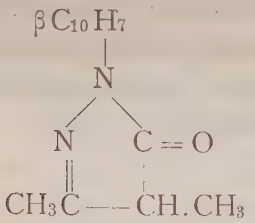
Eine nach Carius ausgeführte Schwefelbestimmung hatte folgendes Resultat.

0,2022 g Substanz lieferten 0,1816 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$: S = 12,59 %.

Gefunden = 12,31 %.

Das 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-Pyrazolon.



Ich versuchte nun das β Naphtylhydrazin mit Methylacetessigester zu condensieren. Dasselbe reagierte in der That mit diesem in gleicher Weise, wie mit dem nichtmethylierten Acetessigester.

In einem trocknen Kölbchen gab ich zu 25 g β Naphtylhydrazin 23 g Methylacetessigester (gleiche molekulare Mengen). Es trat sofort Reaktion ein, indem sich das Gemisch stark erwärmte und flüssig wurde unter Abscheidung von Wassertropfen. Nach einigem Stehen war der Kolbeninhalt wieder fest und krystallinisch geworden. Ich erhitzte denselben, ohne vorher vom ausgeschiedenen Wasser zu trennen, im Ölbad langsam auf 160 °C. Es gingen reichliche Mengen Wasser und Alkohol über, indem als Rückstand eine dunkelgefärbte Krystallmasse hinterblieb. Dieselbe kochte ich einige Zeit in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und erhielt aus der filtrierten Lösung beim Abkühlen eine reichliche Krystallabscheidung von weissen Blättchen, die bei 216 °C schmolzen.

Es hatte sich beim Mischen des Hydrazins mit dem Ester zuerst das Hydrazon gebildet, welches durch Erhitzen unter Abspaltung von Äthylalkohol in das entsprechende Pyrazolon überging.

Bramkamp.

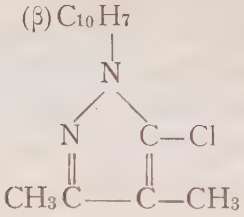
Das 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-Pyrazolon hat noch schwach sauren Charakter. Es ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Ebenso ist es leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, in Äther schwerlöslich.

Analyse:

Eine nach Dumas gemachte Stickstoffbestimmung gab von 0,1555 g Substanz 15,3 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck und 12° C.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$: N = 11,76%.
Gefunden = 11,48%.

Das 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-5 Chlorpyrazol.



Dieses Chlorpyrazol erhielt ich ebenfalls in guter Ausbeute, wenn ich auf 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-pyrazolon Phosphoroxychlorid einwirken liess.

Zur Darstellung erhitzte ich 20 g Pyrazolon mit 25 g Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 160°C. Es hatte sich dann ein dunkelbraunes Öl gebildet, welches ich zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in kaltes Wasser

goss und auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmte. Nachdem ich die überstehende Flüssigkeit alkalisch gemacht hatte, liess ich einige Stunden in der Kälte stehen. Das zuvor ölige Produkt war nun vollständig krystallinisch erstarrt, so dass ich es auf einem Thonteller im Exsikkator trocknen konnte. Aus diesem noch unreinen Chlorpyrazol erhielt ich das reine Produkt durch Destillation im luftverdünnten Raum. Bei 10 mm Quecksilberdruck und 217—220 ° C ging ein farbloses Öl über, welches schon in der Vorlage beim Abkühlen fest und krystallinisch wurde. Das auf diese Weise erhaltene Chlorpyrazol ist vollkommen analysenrein. Es hat einen aromatischen Geruch und besitzt basische Eigenschaften. In starken Säuren löst es sich unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgeschieden. Auch in Alkohol, Eisessig, Petroläther und Benzol ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Lösst man die Base in heissem Alkohol auf und fügt bis zur Trübung heisses Wasser hinzu, so scheidet sie sich beim Abkühlen in grossen weissen blättrigen Krystallen aus, die bei 66 ° C schmelzen.

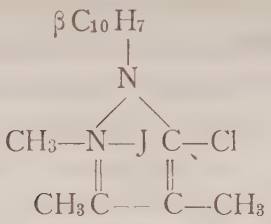
Analyse:

Eine nach der Methode von Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab von 0,1929 g Substanz 0,1092 g Ag Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N_2Cl$: Cl = 13,84 %.

Gefunden = 14,00 %.

Das Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-5 Chlorpyrazol.



Dieses Jodmethylat konnte ich auf dieselbe Weise erhalten wie dasjenige des einfach methylierten Chlorpyrazols. Ich erhitzte 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-5 Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 120° C. Das zuvor flüssige Gemisch war zu langen Nadeln erstarrt. Den Rohrinhalt brachte ich in ein Becherglas und löste unter Erwärmen auf dem Wasserbad in Wasser auf. Etwas von einem dunkelbraun gefärbten Öl blieb ungelöst, welches ich abfiltrierte. Beim Abkühlen schied sich aus der Lösung das Jodmethylat in weissen Nädelchen ab, welche über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt 229° C zeigten. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

Analyse:

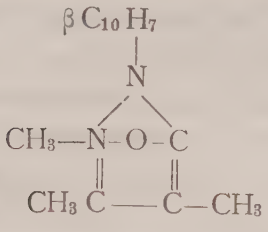
Eine Bestimmung des angelagerten Jods gab folgendes Resultat.

0,2106 g Substanz gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0,1248 g Ag J.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2ClJ$: J = 31,87 %.

Gefunden 32,02 %.

Das 1 β Naphtyl-4 Methyl-Antipyrin.



Das oben beschriebene Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-5 Chlorpyrazol löste ich in absoluten Alkohol auf und fügte eine absolut alkoholische Lösung von Kalihydrat im Überschuss hinzu. Es trat sofort Reaktion ein, indem sich Chlor- bezw. Jodkalium ausschied, welches ich abfiltrierte. Sodann erwärmte ich noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und leitete dann in die Lösung so lange trockne Kohlensäure ein, als noch eine Fällung entstand. Nachdem ich den Niederschlag durch Filtrieren entfernt hatte, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbad ein. Es blieb eine dunkel gefärbte Krystallmasse zurück, welche ich verschiedene Mal mit wasserfreiem Toluol auskochte, und die Lösung verdunsten liess. Das auf diese Weise von seinen anorganischen Beimengungen getrennte 1 β Naphtyl-1 Methyl-Antipyrin krystallisierte ich noch mehrere Mal aus verdünntem Alkohol und erhielt es so in schwach gelb gefärbten grossen blättrigen Krystallen, die bei 132 ° C schmolzen.

Dasselbe ist in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol leicht, in Wasser schwer löslich. Es hat noch insofern Antipyrincharakter, als es mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine rote Färbung giebt.

Mit salpetriger Säure färbt es sich nicht, da hier die Bildung der Nitrosoverbindung nicht möglich ist, welche nur dann eintreten kann, wenn das Wasserstoffatom in 4 Stellung nicht substituiert ist.

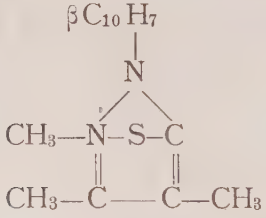
Analyse:

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab von 0,1310 g Substanz 12,2 ccm N bei 10° C und 768 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O$: N = 11,11 %.

Gefunden = 11,26 %.

Das 1 β Naphtyl-4 Methyl-Thiopyrin.



Auch dieses Thiopyrin konnte ich leicht nach der Methode von A. Michaelis und H. Bindewald erhalten, indem ich auf das Jodmethylat das 1 β Naphtyl-3.4 Dimethyl-5 Chlorpyrazol in alkoholischer Lösung Kaliumsulfhydrat einwirken liess. Unter vorübergehender Grünfärbung trat die gewünschte Umsetzung ein, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Durch Einleiten von Kohlensäure zerstörte ich das überschüssige Kaliumsulfhydrat und trennte dann das in Lösung befindliche Thiopyrin von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen durch Filtrieren. Diese alkoholische Lösung

liess ich verdunsten uud krystallisierte den Rückstand unter Anwendung von Tierkohle aus verdünntem Alkohol um. In Alkohol gelöst und mit der ungefähr zehnfachen Menge Wasser verzetzt, schied sich nach einigem Stehen das reine Thiopyrin in feinen blättrigen Kryställchen ab, die bei 169° C schmolzen.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol, in Wasser schwer löslich.

Analyse:

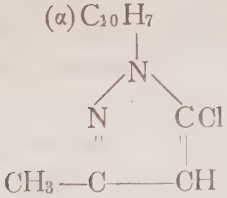
Eine Schwefelbestimmung nach Carius hatte folgendes Resultat.

0,1126 g Substanz gaben 0,0954 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S$: S = 11,94%.

Gefunden = 11,64%.

Das 1 α Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.



Das zur Darstellung dieses Körpers nötige Pyrazolon stellte ich nach L. Knorr durch Erhitzen von α Naphtylhydrazin mit Acetessigester auf 160° dar. Unter Gasentwickelung wurde das zuvor flüssige Gemisch fest und ich erhielt beim Abkühlen eine braun glasige Masse, welche zerrieben ein gelbes Pulver lieferte, und nur zum Teil in Natron-

lauge löslich war. Dieses Produkt schmolz ich mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr ein und erhitzte acht Stunden auf 160° C. Es war dann ein dunkel gefärbtes Öl entstanden, welches ich zur Zerstörung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in kaltes Wasser goss und nach dem Neutralisieren mit Alkali noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Sodann goss ich die überstehende Flüssigkeit ab und wusch mehrere Mal mit reinem Wasser nach. Nachdem ich nun das anhaftende Wasser zum grössten Teil entfernt hatte, brachte ich den Rückstand in ein Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage und destillierte im Vakuum bei 20 mm Druck. Zuerst verdampfte das noch vorhandene Wasser und es stieg alsdann die Temperatur schnell auf 190° C. Von 190 bis 195° destillierte ein braun gefärbtes Öl über, welches ich aus der Verlage ausgoss und durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab fest und krystallinisch erhalten konnte. Aus diesem noch unreinen Chlorpyrazol erhielt ich das reine Produkt, indem ich dasselbe nochmals im Vakuum destillierte. Bei 20 mm Druck und 190 ° C ging es innerhalb einiger Temperaturgrade als farbloses stark lichtbrechendes Öl über, welches in ein Schälchen gegossen im Vakuumexsikkator nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt war.

Das so erhaltene Chlorpyrazol ist vollkommen analysenrein und schmizt bei 46° C.

Im Gegensatz zum 1 5 Naphtyl 3 Methyl- 5 Chlorpyrazol ist es nicht so luftbeständig, da es sich durch Oxydation schnell braun färbt.

Auch ist die Ausbeute eine geringere wie bei der entsprechenden β-Verbindung. Das Chlorpyrazol ist in starken Säuren löslich und wird daraus durch Wasser wieder ausgeschieden. Auch in Alkohol, Petroläther, Äther und Eisessig ist es löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse:

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab von 0,1409 g Substanz 0,0842 g Ag Cl.

Für $C_{14}H_{11}N_2Cl$ berechnet = 14,58 % Cl

Gefunden = 14,78 %.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung hatte folgendes Resultat.

0,1724 g Substanz lieferte 0,0770 g H_2O und 0,4338 g CO_2.

Für $C_{14}H_{11}N_2Cl$ berechnet C = 68,99 % und H = 4,92 %.

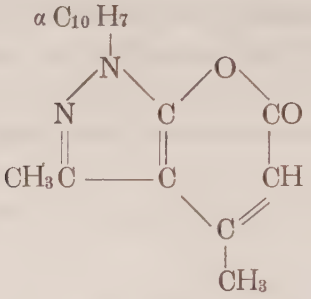
Gefunden C = 68,62 % und H = 4,96 %.

Die eben beschriebene Base bildet mit Platinchlorid ein gut krystallisiertes Platindoppelsalz. Aus einer concentrierten salzsauren Lösung wird dasselbe durch Platinchlorid in kleinen gelben Nädelchen ausgeschieden. Bei einem Versuche den Schmelzpunkt zu bestimmen bräunte sich das Salz bei 250° und schmolz noch nicht bei 280° C.

Das 1 α Naphtyl, 3 Methyl, 4.5 β Crotonyloxypyrazol.

Den bei der Darstellung des 1 α Naphtyl-3 Methyl-Pyrazolons entstehenden, in Natronlauge unlöslichen, Teil konnte ich leicht isolieren, indem ich das

Reaktionsprodukt mehrmals mit viel Alkohol auskochte und erkalten liess. Es schieden sich dann feine seidenglänzende weisse Nadeln aus, die bei 190° schmolzen. Analog der Einwirkung des Acetessigesters auf Phenylmethylpyrazolon[1] war durch Wechselwirkung von überschüssigem Acetessigester mit schon gebildetem 1 α Naphtyl 3 Methyl-Pyrazolon ein Körper folgender Constitution entstanden



und zwar in der Weise, dass ein Molekül Pyrazolon mit einem Molekül Acetessigester unter Wasser- und Alkoholaustritt sich condensiert hatte. Es ist diese Verbindung als 1 α Naphtyl, 3 Methyl, 4.5 β Crotonyloxypyrazol zu bezeichnen. Dieselbe ist in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich, in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid bei 160° wird sie derartig gespalten, dass sie dasselbe Chlorpyrazol liefert wie das 1 α Naphtyl 3 Methylpyrazolon.

Analysen:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1013 g Substanz gaben 0,2587 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.

[1]) A. 238, 182.

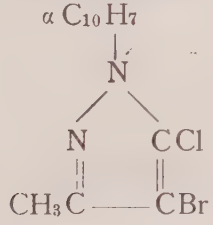
Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_2$ C = 74,48% und H = 4,83 %.

Gefunden C = 74,59% und H = 5,03%.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab von 0,1730 g Substanz bei 21° C und 749 mm Druck 14,8 ccm N.

Für obige Formel berechnet N = 9,65%, gefunden 9,59 %.

Das 1 α Naphtyl-3 Methyl-4 Brom, 5 Chlorpyrazol,



erhielt ich auf dieselbe Weise wie die analoge β Naphtyl-Verbindung, indem ich auf das 1 α Naphtyl-3 Metyl - 5 Chlorpyrazol in Petrolätherlösung überschüssiges Brom einwirken liess. Auch hier bekam ich ein Perbromid, welches in braunroten Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 151° zeigte. Mit Natronlauge gekocht, schied sich die Monobromverbindung in Öltropfen ab, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, erhielt ich die reine Verbindung in kleinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 62° C.

Analyse:

Eine Halogenbestimmung nach Carius hatte folgendes Resultat.

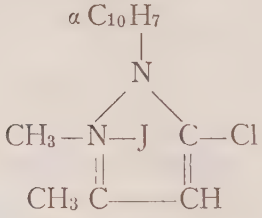
0,3218 g Substanz lieferte 0,3384 g Chlor- und Bromsilber.

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen des Chlor- und Bromsilber im Chlorstrom betrug 0,0450 g.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2BrCl$. Cl = 11,04 %, Br = 24,87 %.

Gefunden 11,42 % Cl, 25,12 % Br.

Das Jodmethylat des 1 α Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.



erhielt ich analog den früher beschriebenen Jodmethylaten gleichfalls in guter Ausbeute, indem ich das entsprechende Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodmethyl sechs Stunden auf 120° C erhitzte. Da auch dieses Jodmethylat in heissem Wasser leicht löslich ist, konnte ich es durch dieses Verhalten von dem unlöslichen unveränderten Chlorpyrazol leicht trennen. In wässriger Lösung mit Tierkohle gekocht, schied es sich aus der filtrierten Lösung in prismatischen Nadeln aus, welche bei 201° unter Zersetzung schmolzen.

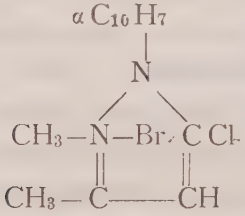
Analyse:

Eine Jodbestimmung des angelagerten Jodmethyl ergab von 0,1829 g Substanz 0,1121 g Ag J.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2Cl$. J. J = 33,03%.

Gefunden = 33,13%.

Das Brommethylat des 1 α Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.



Auch dieses Brommethylat konnte ich auf dieselbe Weise darstellen wie die entsprechende β Verbindung. Dasselbe ist schon in kaltem Wasser leicht löslich. Aus einer alkoholischen Lösung war es durch Versetzen mit Äther in derben weissen Nadeln zu erhalten, die den Schmelzpunkt 196° zeigten.

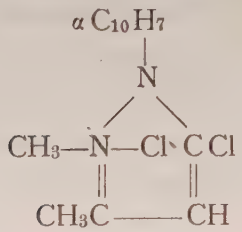
Analyse:

Eine Brombestimmung des angelagerten Brommethyl gab von 0,2104 g Substanz 0,1185 g Ag Br.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2BrCl$. Br = 23,70%.

Gefunden 23,95%.

Das Chlormethylat des 1 α Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol



erhielt ich aus dem entsprechenden Jodmethylat, indem ich dasselbe in wässriger Lösung mit Chlorsilber behandelte. Auch hier trat die Umsetzung leicht ein und wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad vervollständigt. Nach dem Erkalten trennte ich die wässrige Lösung, welche das Chlormethylat enthielt, durch Filtrieren und dampfte ein. Dasselbe ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, in Äther unlöslich. Aus einer absolut alkoholischen Lösung wird es durch Äther in feinen weissen Nädelchen ausgeschieden, die bei 142° C unter Zersetzung schmelzen.

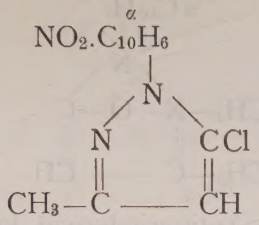
Analyse:

0,1966 g Substanz gaben in wässriger Lösung mit Silbernitrat 0,0979 g AgCl.

Für $C_{15}H_{14}N_2Cl \cdot Cl$ berechnet Cl = 12,11 %.

Gefunden 12,31 %.

Das 1 Mono-nitro α Naphtyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.



Zur Darstellung löste ich das Chrorpyrazol in concentrierter Schwefelsäure und erwärmte mit der berechneten Menge Salpetersäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Sodann goss ich nach dem Abkühlen die schwefelsaure Lösung in viel kaltes Wasser, wobei sich die Mono-nitroverbindung in gelben Flocken ausschied. Dieselben filtrierte ich von der überstehenden Flüssigkeit ab und krystallisierte mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Ich erhielt so die reine Verbindung in kleinen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 153° C.

Dieselbe ist als schwache Base in starken Säuren unverändert löslich und wird durch Wasser wieder ausgeschieden. Auch in Alkohol, Benzol und Äther löst sie sich leicht.

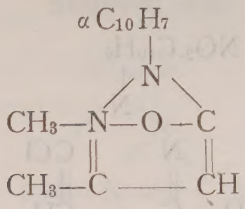
Analyse:

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab von 0,0938 g Substanz 12,2 ccm N bei 771 mm Druck und 22° C.

Für $C_{14}H_{10}O_2Cl, N_3$ berechnet N = 14,60 %.

Gefunden = 14,95 %.

Das 1 α Naphtyl-Antipyrin.



Auch dieses Antipyrinderivat konnte ich leicht aus dem Jodmethylat des 1 α Naphtyl - 3 Methyl-5 Chlorpyrazols erhalten, indem ich auf dasselbe in alkoholischer Lösung alkoholisches Kali einwirken liess. Es hat ebenfalls Antipyrincharakter, indem es sich in wässriger Lösung mit salpetriger Säure grün und mit Eisenchlorid tiefrot färbt. In heissem Toluol, Chloroform und Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 192° C.

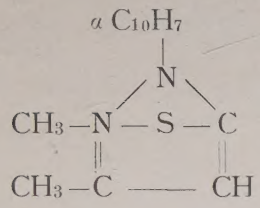
Analyse:

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte von 0,1117 g Substanz 11,6 ccm N bei 23° C und 757 mm Druck.

Für $C_{15}H_{14}N_2O$ berechnet N = 11,76 %.

Gefunden N = 11,65 %.

Das α Naphtyl-Thiopyrin



Zur Darstellung dieses Thiopyrins verfuhr ich ebenfalls nach der Methode von A. Michaelis und H. Bindewald, indem ich das Jodmethylat des 1 αNaphtyl 3 Methyl - 5 Chlorpyrazols in alkoholischer Lösung mit einer eben solchen Lösung von Kaliumsulfhydrat versetzte. Auch hier trat unter vorübergehender Grünfärbung die gewünschte Umsetzung ein. Das Thiopyrin ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Toluol, in Wasser schwer löslich. Aus einer alkoholischen Lösung konnte ich die reine Verbindung durch Hinzufügen der ungefähr zehnfachen Menge Wasser erhalten. Sie schied sich in kleinen diamantglänzenden Krystallen aus, welche den Schmelzpunkt 211° zeigten.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius lieferte von 0,2422 g Substanz 0,2165 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S$: S = 12,60 %.

Gefunden = 12,26 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle herzlichst zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.